



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

v

Internationale Klassifikation:

C 08 f 47/16

Gesuchsnummer:

3448/67

Anmeldungsdatum:

9. März 1967, 18 Uhr

Priorität:

Deutschland, 10. März 1966
(F 48631 IVd/39c)

Patent erteilt:

31. Juli 1969

Patentschrift veröffentlicht:

15. September 1969

HAUPTPATENT

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Deutschland)

Verfahren zur Herstellung von Latices

Dr. Wulf von Bonin, Leverkusen, und Dr. Herbert Bartl, Köln-Stammheim (Deutschland), sind als Erfinder genannt worden

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von stabilen, emulgatorfreien Latices.

Es ist bekannt, Latices von Copolymerisaten des Äthylens mit ungesättigten Carbonsäuren nach dem Verfahren der Polymerisation der Monomeren in Emulsion in An- und Abwesenheit zusätzlicher Emulgatoren oder basischer Substanzen herzustellen. Die nach diesem Verfahren zugänglichen Latices enthalten jedoch ein in erheblichem Masse vernetztes oder zumindest sehr stark verzweigtes Polymerisat als Festsubstanz, so dass das aus den Latices gewonnene Polymerisat oder daraus hergestellte Filme sich für viele Einsatzzwecke nicht eignen. Sie sind entweder wachsartig und haben für viele Verwendungszwecke zu geringe Festigkeiten oder sie sind brüchig und bilden keine klaren Filme, bzw. eignen sich nicht als Beschichtungsmittel für Zwecke, in denen erhöhte Anforderungen hinsichtlich Zähigkeit oder Knickfestigkeit an das Polymerisat gestellt werden. Oftmals sind mit derartigen Latices hergestellte Beschichtungen nicht ausreichend feuchtigkeitsfest, da die Latices zumeist erhebliche Emulgatormengen enthalten müssen, um ausreichend stabil zu sein.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von stabilen Latices aus Copolymerisaten aus Acryl- und/oder Methacrylsäure, Äthylen und gegebenenfalls Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass Copolymerisate aus Äthylen und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und gegebenenfalls Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern mit einem Gehalt von 5-75 Gew.-% an Acryl- und/oder Methacrylsäureeinheiten und mit $[\eta]$ -Werten von 0,05-1 dl/g, gemessen in Cyclohexanon bei 100° C, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel, mit 20 bis 100% der äquivalenten Menge, bezogen auf Carboxylgruppen des Copolymerisats, an Basen, die zur Salzbildung mit den Carboxylgruppen geeignet sind, umgesetzt und stabile emulgatorfreie wässrige Latices der Copolymerisatsalze erzeugt werden.

Für das erfindungsgemässe Verfahren werden Copolymerisate aus Äthylen und Acryl- und/oder Methacrylsäure eingesetzt, die 5-75 Gew.-%, bevorzugt 10-50 Gew.-%, eingebaute Carbonsäure enthalten. Die Visko-

2

sitätszahl $[\eta]$ der Copolymerisate soll 0,05-1, bevorzugt 0,1-0,7, gemessen bei 100° C in Cyclohexanon, betragen.

Weiter kommen für das erfindungsgemässe Verfahren Copolymerisate aus Äthylen und einer Mischung aus Acryl- und/oder Methacrylsäure und Methacrylsäureester und/oder Acrylsäureester in Frage. Die Copolymerisate sollen 5-75 Gew.-%, bevorzugt 10-50 Gew.-%, einpolymerisierte Carbonsäureeinheiten enthalten und eine Viskositätszahl $[\eta]$ von 0,05-1, bevorzugt 0,1-0,7, gemessen bei 100° C in Cyclohexanon, besitzen.

Ein Gewichtsteil der Mischung aus (Meth)Acrylsäure und (Meth)Acrylsäureestern setzt sich aus

1-99 Gew.-% Acryl (Methacryl)säure und
99- 1 Gew.-% Acryl (Methacryl)säureestern,
vorzugsweise aus

20-80 Gew.-% Acryl (Methacryl)säure und
80-20 Gew.-% Acryl (Methacryl)säureestern zusammen.

Unter Acrylsäure- bzw. Methacrylsäureestern werden hier Ester mit 1 bis 8 C-Atomen im Esteralkyl, die gegebenenfalls durch Hydroxylgruppen substituiert sein können, verstanden.

Vorzugsweise werden Acryl- bzw. Methacrylsäureester mit 1-4 C-Atomen im Esteralkyl eingesetzt. Ein besonderes Interesse besitzen die 2-Hydroxyäthyl- bzw. 2-Hydroxypropylester der Acryl- bzw. Methacrylsäure, insbesondere die 2-Hydroxypropylester der genannten Säuren.

Als copolymerisierbare Acryl(Methacryl)säureester seien beispielhaft genannt: (Meth)Acrylsäuremethylester, (Meth)Acrylsäureäthylester, (Meth)Acrylsäurepropylester, (Meth)Acrylsäureisopropylester, (Meth)Acrylsäureisobutylester, (Meth)Acrylsäureisobutylester, (Meth)Acrylsäure-2-äthylhexylester, (Meth)Acrylsäureoctylester, (Meth)Acrylsäure-2-oxyäthylester, (Meth)Acrylsäure-2-oxypropylester oder deren Mischungen.

Die Molgewichte der Copolymerisate aus Äthylen und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und gegebenenfalls deren Estern können 5000 bis 100000, vorzugsweise 7000 bis 40000, betragen.

Die Umsetzung der Copolymerisate, die gemäss der

französischen Patentschrift 183 hergestellt werden können, mit der Base erfolgt in An- oder Abwesenheit eines Lösungsmittels und in Anwesenheit 100 bis 2000 Gew.-%, bevorzugt 150 bis 1000 Gew.-%, Wasser, bezogen auf das Copolymerisat, bei Temperaturen von 20-180° C, bevorzugt bei 70-160° C. Es können auch grössere Wasserzusätze gewählt werden, falls während der Latexherstellung noch Lösungsmittel in Form ihres Azeotrops mit Wasser abdestilliert werden sollen.

Als Lösungsmittel kommen Alkohole wie n-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol, 2-Äthylhexanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol und Gemische von Isopropanol und n-Butanol oder tert.-Butanol in Frage. Ferner können Ketone wie Aceton, Äthylmethylketon, Methylisomethylketon, Ester wie Äthylacetat, Butylacetat, Benzylacetat, Äthylstearat, Äther wie Glykoldimethyläther, Glykolmonomethylätheracetat, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dibutyläther, Kohlenwasserstoffe wie Waschbenzin, Isoktan, Testbenzin, Tetralin, Cyclohexan, Benzol und Xylol eingesetzt werden.

Als bevorzugtes Lösungsmittel sei tert. Butanol genannt.

Die Lösungsmittel werden in solchen Mengen eingesetzt, dass das Gewichtsverhältnis Copolymerisat zu Lösungsmittel 1 : 15 bis 1 : 1 beträgt.

Als Basen dienen Hydroxyde der Alkalimetalle wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxyd, bevorzugt Natriumhydroxyd. Es sind jedoch auch Alkalimetallverbindungen geeignet, die mit den Carboxylgruppen des Polymerisats unter Salzbildung reagieren, etwa Acetate, Carbonate, Alkoholate, Phenolate. Aufgrund einer gewissen Austauschwirkung der carboxylgruppenhaltigen Polymerisate sind prinzipiell auch Salze starker Säuren wie Chloride, Sulfate geeignet. Weiterhin eignen sich als Basen auch Ammoniak und organische Amine oder auch Oxyde bzw. Carbonate und Hydroxyde und Alkoholate mehrwertiger Metalle wie Calcium, Zink, Aluminium, Kupfer, Nickel, Blei. Da letztere jedoch nur wenig stabile Latices ergeben, ist ihre Verwendung weniger bevorzugt.

Zur Erzielung spezieller Effekte ist die Verwendung von Basengemischen, etwa Ammoniak-Natriumhydroxyd, Ammoniak-Zinkoxyd oder LiOH-NaOH möglich.

Die Hydroxyde werden in solchen Mengen eingesetzt, dass 20 bis 100% der im Copolymerisat vorhandenen Carboxylgruppen in die Salzform übergeführt werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird bevorzugt so durchgeführt, dass das in Lösungsmitteln gelöste oder suspendierte Copolymerisat mit der in Wasser gelösten oder mit Wasser und der Base — im letzteren Fall ist die Reihenfolge der Zugabe beliebig — bei 20-180° C, vorzugsweise bei 70-160° C, unter kräftigem Rühren versetzt wird, bis die Latexbildung erfolgt ist. Das Lösungsmittel wird während oder nach dem Emulgierprozess azeotrop abdestilliert. Bei Arbeitstemperaturen, die über dem Siedepunkt des Lösungsmittels liegen, wird im Druckgefäss gearbeitet. Eine Konzentrierung des Latex ist durch Abdestillieren von Wasser möglich.

Weiter ist es möglich, das Copolymerisat als Festsubstanz bei den angegebenen Temperaturen mit Wasser und Base unter kräftigem Rühren bis zur Bildung des Latex umzusetzen. Auch diese Methode ist eine bevorzugte Ausführungsform.

Auch kann man — die Methode ist weniger bevorzugt — das Polymerisat oder seine Lösung zunächst mit der Base reagieren lassen, dann das Wasser zusetzen und

gegebenenfalls unter Abtreiben die Latexbildung vornehmen.

Obwohl der Emulgierprozess die Verwendung zusätzlicher Emulgatoren nicht erfordert, können zur Erzielung spezieller Effekte ionische oder nichtionische Emulgatoren eingesetzt werden.

Die entstandenen Latices haben Festgehalte von ca. 5 - ca. 60 Gew.-%, bevorzugt 20-40 Gew.-%, und eine dünnflüssig-milchige bis pastenförmige Konsistenz. Die Viskosität der Latices ist nicht nur von deren Festkörpergehalt, sondern auch von der Menge der am Polymerisat vorhandenen Carboxylatgruppen abhängig. Um möglichst stabile Latices zu erhalten, ist es vorteilhaft, bei Polymerisaten mit geringem Gehalt an Carboxylgruppen einen grösseren Prozentsatz davon in Carboxylatgruppen zu überführen als bei Äthylencopolymerisaten mit hohen Carboxylgruppengehalten.

Das Verfahren eignet sich besonders gut zur Überführung der nach dem genannten älteren Vorschlag zugänglichen, relativ niedrige Schmelzviskositäten aufweisenden Copolymerisate in Latices. Es ist zwar auch möglich nach anderen Verfahren, etwa Hochdruckverfahren oder durch Verseifung von Äthylen-Acrylester-copolymerisaten hergestellte Polymerisate nach dem erfindungsgemässen Verfahren in Latexform zu überführen. Hierbei müssen jedoch erhebliche Schwierigkeiten überwunden werden, die sich daraus ergeben, dass die nach anderen Verfahren erhältlichen vergleichsweise hochmolekularen Polymerisate sich nur sehr schlecht oder gar nicht in Lösungsmitteln wie tert.-Butanol lösen, bzw. in Substanz zu grosse Zähigkeit und Schmelzviskosität haben, um sich durch einfaches Rühren in einem Kessel zur Korngrösse von Latexpartikelchen dispergieren zu lassen.

Die erhaltenen Latices sind geeignet als Beschichtungsmittel, Klebstoffe und Bindemittel und zur Herstellung von Folien und Formkörpern. Aus ihnen lassen sich Überzüge herstellen, die heissiegelfähig sind.

Die aus den verfahrensgemäss zugänglichen Latices hergestellten polymeren Beschichtungen sind völlig klar und zeigen eine unerwartet gute Fließfähigkeit auch bei relativ niedrigen Temperaturen von etwa 120° C und haften sehr gut. Ausserdem erlauben diese Latices Beschichtungen von überraschend hoher Wasserbeständigkeit herzustellen.

Darüber hinaus ist es möglich, aus den Latices durch einfaches Filtrieren und anschliessendes Ausfällen Polymerisatmassen zu gewinnen, die stippenfrei sind, selbst wenn man als Ausgangsmaterial ein Stippen enthaltendes Polymerisat verwendet hat, so dass sich derartige Latices als ein überraschender Weg anbieten, stippige Copolymerisate des Äthylens mit ungesättigten Säuren in stippenfreie zu überführen.

In den folgenden Beispielen sind die angegebenen Teile Gewichtsteile, sofern nicht anders vermerkt.

Herstellung der Ausgangspolymerisate

Polymerisat 1: In einen mit Heisswasserheizung und Ankerrührer versehenen 5-l-Autoklaven werden 1 500 Teile tert.-Butanol gefüllt. Man spült mit Äthylen luftfrei und heizt auf 75° C. Sodann wird ein Äthylendruck von 100 at eingestellt. Mit einer Dosiergeschwindigkeit von 20 Teilen per Stunde wird nunmehr eine Lösung von 2.5 Teilen Azodiisobutyronitril und 95 Teilen Methacrylsäure in 900 Teilen tert.-Butanol eingepumpt. Nachdem alles eingepumpt ist, lässt man noch 3 Stunden nachrühren und lässt dann den Autoklaveninhalt ab.

Das Polymerisat wird durch Abdestillieren des Lösungsmittels in reiner Form gewonnen. Man erhält 320 Teile eines zähen, flexiblen Materials, das, ermittelt durch Sauerstoffanalyse, 22 Gew.-% eingebaute Methacrylsäure enthält und einer Viskositätszahl (η) von 0,38, gemessen in Cyclohexanon bei 100° C, besitzt.

Polymerisat 2: In einem 5-l-Autoklav befinden sich bei 75° C 1 500 Teile tert.-Butanol. Dann wird der Autoklav mit Äthylen beschickt, bis sich ein Äthylendruck von 300 at eingestellt hat. Nunmehr wird mit einer Dosierungsgeschwindigkeit von 30 Teilen per Stunde eine Lösung von 330 Teilen Acrylsäure und 2,8 Teilen Azodiisobutyronitril in 800 Teilen tert.-Butanol eingepumpt. Ein dabei auftretender geringer Druckanstieg wird durch ein Überdruckventil laufend entspannt, so dass ein Druck von 300 at erhalten bleibt. Nachdem 850 Teile der Lösung eingepumpt sind, wird das Einpumpen unterbrochen; man rührt noch 2 Std. nach und lässt den Autoklaveninhalt ab. Das durch Abstreifen des Lösungsmittels erhaltene Polymerisat ist ein zähes Material mit erheblicher Steifigkeit. Es hat einen Acrylsäuregehalt von 37,5 Gew.-% und eine in Cyclohexanon bei 100° C gemessene Viskositätszahl (η) von 0,49.

Polymerisat 3: Ein 5-l-Autoklav wird auf 80° C geheizt und mit Äthylen gefüllt bis ein Innendruck von 300 at herrscht. In diesen Autoklav wird nun mit einer Dosierungsgeschwindigkeit von 60 Vol. Teilen per Stunde eine Lösung von 2 Teilen Azodiisobutyronitril und 10 Teilen Acrylsäure in 990 Teilen tert.-Butanol eindosiert. Gleichzeitig wird durch ein zweites Pumpaggregat die jeweils gleiche Volumenmenge flüssiges Äthylen (60 Vol.-Teile pro Stunde) in den Autoklav eindosiert. Durch eine Ablassvorrichtung wird der Druck durch Austragen von Reaktionsprodukt konstant gehalten. Dieser Versuch wird kontinuierlich über mehrere Tage gefahren. Nachdem sich die Gleichgewichtsbedingungen im Reaktionsraum richtig eingestellt haben, wird laufend eine ca. 30 Gew.-%ige Lösung von Polymerisat erhalten und dieses durch Abstreifen des Lösungsmittels isoliert.

Man erhält ein Polymerisat mit einem Gehalt an 11 Gew.-% eingebauter Acrylsäure und einer Viskositätszahl (η) von 0,57, gemessen bei 100° C in Cyclohexanon.

Polymerisat 4: Ein 5-l-Autoklav, der mit einer kontinuierlichen Hochdruckdosiervorrichtung für Äthylen, sowie Monomerenlösung versehen ist und eine Entspannungsvorrichtung besitzt, die den Autoklav durch kontinuierliches Ablassen von Polymerisatlösung unter konstantem Druck hält, wird als Reaktionsgefäß verwendet. Bei 87° C und 280-300 atü wird der Autoklav kontinuierlich beschickt mit 500 g Äthylen pro Stunde und 1 Liter einer Lösung von 200 g Acrylsäure, 580 g H₂O und 30 g Azodiisobutyronitril in 4220 g tert.-Butanol pro Stunde. Durch kontinuierliches Ablassen von Reaktionsgemisch wird der Autoklavendruck konstant gehalten. Die anfallende Polymerisatlösung hat einen Festgehalt von ca. 20%. Das in ihr enthaltene Polymerisat hat einen Gehalt an eingebauter Acrylsäure von 18 Gew.-%.

Polymerisat 5: Es wird wie bei Polymerisat 4 gearbeitet, das in der Monomerenlösung enthaltene Wasser jedoch durch tert.-Butanol ersetzt. Die anfallende Polymerisatlösung hat einen Festgehalt von ca. 21 Gew.-%, das Polymerisat hat einen Acrylsäuregehalt von ca. 19 Gew.-%.

Polymerisat 6: Es wird wie bei Polymerisat 5 ge-

arbeitet, jedoch die Acrylsäure durch Methacrylsäure ersetzt. Die anfallende Polymerisatlösung hat einen Feststoffgehalt von ca. 21%. Das Polymerisat hat einen Gehalt an eingebauter Methacrylsäure von ca. 19 Gew.-%.

Polymerisat 7: In einen mit Heisswasserheizung und Ankerrührer versehenen 5-l-Autoklaven werden 1 500 g tert.-Butanol gefüllt. Man spült mit Äthylen luftfrei und heizt auf 75° C. Sodann wird ein Äthylendruck von 100 at eingestellt. Mit einer Dosierungsgeschwindigkeit von 20 g per Stunde wird nunmehr eine Lösung von 2,5 g Azodiisobutyronitril, 30 g Etylmethacrylat und 65 g Methacrylsäure in 900 g tert. Butanol eingepumpt. Nachdem alles eingepumpt ist, lässt man noch 3 Stunden nachrühren und lässt dann den Autoklaveninhalt ab. Das Polymerisat wird durch Abziehen des Lösungsmittels in reiner Form gewonnen. Man erhält 320 Teile eines zähen, flexiblen Materials, das, bezogen auf Sauerstoffgehalt, 26 Gew.-% eingebaute Methacrylsäure und Methacrylsäureester enthält und eine Viskositätszahl (η) von 0,38, gemessen in Cyclohexanon bei 100° C, hat.

Unter dem (η)-Wert wird die intrinsische Viskosität verstanden, die sich nach der Gleichung

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta / \eta_0}{c} \left[\frac{dl}{g} \right]$$

berechnet. Darin bedeuten:

η = Viskosität der Lösung

η_0 = Viskosität des Lösungsmittels

c = Konzentration der Lösung

Beispiele 1-13

Im folgenden sind die Versuchsbedingungen zur Überführung der Polymerisate 1-7 in Latexform tabellarisch zusammengefasst.

In allen Fällen geht man am besten so vor, dass entweder das Polymerisat als Festsubstanz mit Wasser und der Base unter kräftigem Rühren bei der angegebenen Temperatur bis zur Bildung des Latex umgesetzt wird (Beispiele 1-13) oder man versetzt die Polymerisatlösung mit Wasser und der Base und destilliert das Lösungsmittel während des Emulgierprozesses, gegebenenfalls als Azeotrop unter Normaldruck oder Vakuum ab (Beispiel 14). Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass man das Polymerisat oder seine Lösung (Beispiel 15) zunächst mit der Base reagieren lässt und dann Wasser zusetzt und gegebenenfalls unter Abstreifen des Lösungsmittels die Latexbildung vornimmt. Bei Temperaturen, die oberhalb des Siedepunktes von Lösungsmittel oder Wasser liegen, wird im Druckgefäß gearbeitet.

Die so erhaltenen Latices werden zweckmässigerweise unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt, da sich gezeigt hat, dass sie, falls beim Abkühlen nicht gerührt wird, zu Viskositätssteigerungen neigen.

Mit sämtlichen Latices lassen sich auf Metall, Holz, Papier, Textilien und keramischem Material Überzüge von sehr guter Haftfestigkeit und Heissiegelfähigkeit aufbringen, sofern die Auftrocknung bei Temperaturen über 50° C erfolgt.

Beispiel	Festsubstanz	Gew. Teile	NaOH	KOH	LiOH	Na ₂ CO ₃	NH ₃	Ca(OH) ₂	NaOCH ₃	H ₂ O	Temp. °C	Bemerkungen
1	Polymerisat 1	100	4							200	140	dünnflüssiger Latex
2	Polymerisat 2	100	3,5							200	80	viskoser Latex
3	Polymerisat 2	100				8				200	120	viskoser Latex
4	Polymerisat 3	100	5,9							200	160	viskoser Latex
5	Polymerisat 4; 5	100	10							200	100	dicke Paste
6	Polymerisat 4; 5	100					2			200	80	dicke Paste
7	Polymerisat 4; 5	100	3,8							150	70	viskoser Latex
8	Polymerisat 4; 5	100	3,4							150	140	dünner Latex
9	Polymerisat 4; 5	100	2,0		3,0					200	150	dünner Latex
10	Polymerisat 4; 5	100		5,1						160	120	viskoser Latex
11	Polymerisat 4; 5	100	5,5				2			270	170	dünner Latex
12	Polymerisat 6	100							8	200	170	viskoser Latex
13	Polymerisat 7	100		7						200	120	viskoser Latex
<i>Lösung</i>												
14	Polymerisat 4	500	3,7							210	130	Azeotrop t.-Butanol/ H ₂ O abdestilliert.
15	Polymerisat 5	500					8			260	170	Wasser erst nach Reaktion des Alkali mit Polymerisat zugesetzt, dann Azeotrop tert.-Butanol/H ₂ O abdestilliert.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von stabilen Latices aus Copolymerisaten aus Acryl- und/oder Methacrylsäure, Äthylen u. gegebenenfalls Acryl- und/oder Methacrylsäureestern, dadurch gekennzeichnet, dass Copolymerisate aus Äthylen u. Acrylsäure und/oder Methacrylsäureestern mit einem Gehalt von 5-75 Gew.-% an Acryl- und/oder Methacrylsäureeinheiten und mit $[\eta]$ -Werten von 0,05-1 dl/g, gemessen in Cyclohexanon bei 100° C, mit 20 bis 100% der äquivalenten Menge, bezogen auf Carboxylgruppen des Copolymerisats, an Basen, die zur Salzbildung mit den Carboxylgruppen geeignet sind, umgesetzt und stabile emulgatorfreie wässrige Latices der Copolymerisatsalze erzeugt werden.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Basen mit den

Copolymerisaten bei Temperaturen von 20-180° C erfolgt.

2. Verfahren nach Patentanspruch I und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass einsäurige wasserlösliche Basen verwendet werden.

3. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Unteranspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel tert.-Butanol ist.

PATENTANSPRUCH II

Stabile, emulgatorfreie Latices, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch I.

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft
Vertreter: Bovard & Cie., Bern

Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patentes massgebend ist.

THIS PAGE BLANK